Über die Reibungskoeffizienten von Dämpfen

und

ihre Abhängigkeit von der Temperatur.

▽▽

Inauguraldissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät

der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.

von

Karl Rappenecker

aus

Freiburg i. Br.

AGAD. BIBLIOTEKA KLAS.

Freiburg i. Br.
Caritas-Druckerei.
1909.

Dekan:

Prof. Dr. L. Neumann.

Referent:

Geh. Rat Prof. Dr. F. Himstedt.

Meinem lieben Freunde

Professor Dr. Joseph Wirth

zugeeignet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543125_0018

Einleitung.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war ein mehrfacher. Einmal ist die Frage nach dem experimentellen Werte der Koeffizienten der inneren Reibung von Dämpfen bei irgend einer bestimmten Temperatur durchaus noch nicht endgültig entschieden; so liegen Angaben vor, die bis über 50 % auseinandergehen und dabei doch noch in der Literatur nebeneinander verwandt werden[1]. Es lag daher das Bedürfnis vor, das ziemlich geringe vorhandene zuverlässige Material durch Beobachtungen an einer weiteren Zahl von Flüssigkeiten bei einer bestimmten Temperatur — es wurde hierzu 100° C gewählt — zu ergänzen und zu stützen.

Sodann sind nicht nur die Reibungskoeffizienten der Dämpfe selbst, sondern noch mehr die Temperaturabhängigkeit bisher sehr ungenau bekannt. Die bisherigen Bestimmungen umfassen nur ein geringes Temperaturintervall, nämlich zwischen 0° C und dem normalen Siedepunkt der untersuchten Flüssigkeiten, und beziehen sich fast sämtlich auf den Sättigungszustand. Die Kenntnis der Temperaturkoeffizienten ist aber bei dem eigentümlichen individuellen Verhalten der einzelnen Gase und Dämpfe, das bekanntlich im Widerspruch mit den Voraussetzungen der ursprünglichen kinetischen Theorie steht, durchaus notwendig, um

[1] Eine ausführliche Zusammenstellung aller bis 1907 erhaltenen Resultate und Darlegung der angewandten Methoden findet sich bei M. Brillouin, Leçons sur la viscosité des liquides et des gaz, t. II. Viscosité des gaz, Paris 1907.

auf Grund von Reibungsbeobachtungen Berechnungen molekularer Dimensionen überhaupt vornehmen zu können[1]. Es ergab sich somit auch die zweite Aufgabe, Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung von Dämpfen aus größeren Temperaturintervallen als bisher zu bestimmen, ein Problem, das naturgemäß schwerer zu lösen war, als das zuerst erwähnte.

Mit dem experimentell neu festgestellten Material konnten sodann die relativen molekularen Radien, die sich aus der Reibungstheorie ergeben, mit denjenigen, die aus den Koppschen Molekularvolumina folgen, verglichen werden, wobei sich auf Grund der neueren Theorie eine gute Übereinstimmung ergibt. Es wurde eine erweiterte „Lothar Meyersche Beziehung" aufgestellt und die Konstante derselben bestimmt. Sodann wurde auch eine Anwendung der Resultate auf die absoluten molekularen Dimensionen vorgenommen.

Schließlich werden noch die Theorien von Sutherland und Reinganum sowie eine Formel, die sich aus einer Arbeit von Langevin[2] ableiten läßt, an Hand der gewonnenen Daten näher betrachtet.

I. Die Methode und Versuchsanordnung.

Bei der Wahl der experimentellen Methode sollte darauf gesehen werden, daß dieselbe einfach war, um ein bequemes, nicht zu langsames Arbeiten mit einer Reihe von Substanzen zu ermöglichen. Auch sollte sie sich zur Anwendung bei verschiedenen Temperaturen eignen. Beides schien die Methode von F. M. Pedersen zu versprechen, die in The Physical Review[3], beschrieben ist. Mit derselben führte Pedersen

[1] Vgl. M. Reinganum, Über Molekularkräfte und elektrische Ladungen der Moleküle. Ann. d. Phys. **10** (1903), S. 334. — Molekulare Dimensionen auf Grund der kinetischen Gastheorie, Ann. d. Phys. **28** (1909), S. 142.

[2] P. Langevin, Une formule fondamentale de la théorie cinétique. Ann. chim. phys. [8] **5** (1903) S. 245.

[3] F. M. Pedersen, Phys. Review Bd. XXV (1907) S. 230.

eine Reihe von Reibungsbestimmungen an Estern aber nur bei 100° C aus. Seine Bestimmungen an Luft, die bei Zimmertemperatur und 100° C vorgenommen wurden, geben, wie ich mich überzeugte, zudem einen guten Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung (wenigstens wenn man seine zuverlässigsten Daten benutzt), und ließen es daher aussichtsreich erscheinen, die Methode auch für Dämpfe noch für eine andere Temperatur als 100° C auszubilden. Es wurde deshalb die Methode von Pedersen zugrunde gelegt, dieselbe aber für den genannten Zweck in der unten beschriebenen Weise weiter ausgearbeitet[1].

Der Reibungsapparat.
(Fig. 1.)

Den wesentlichsten Bestandteil des eigentlichen Apparates (die Gesamtanordnung s. Fig. 2, S. 10) bildet ein U-förmig gebogenes, senkrecht stehendes Glasrohr, dessen eine Seite eine Länge von 110 cm und einen Durchmesser von etwa 1,7 mm besitzt, während der mittlere Teil des zweiten Schenkels aus einer 80 cm langen Kapillaren von durchschnittlich 0,178 mm Durchmesser besteht. Der weitere Schenkel *B* des U-Rohres endigt oben in ein kurzes weiteres Rohr von etwa 4 cm Länge und 1,3 cm Durchmesser. Die Form dieses Ansatzrohres, „des Trichters", ermöglicht es, ohne Schwierigkeit einen Schlauch aufzusetzen, was die notwendige oftmalige Reinigung des Apparates sehr erleichterte. Unter dem Trichter befindet sich ein eingeschliffener Hahn, dessen Bohrung möglichst mit der des Rohres *B* übereinstimmt. An die 80 cm lange Kapillare *A*, die etwa 14 cm vom unteren Rande des U-Rohres beginnt, schließt sich nach oben ein ca. 10 cm langes weiteres Glasrohr an, das an seinem Ende rechtwinklig gebogen ist und in die Atmosphäre endet. Die horizontale Schlußbiegung hat den Zweck, das

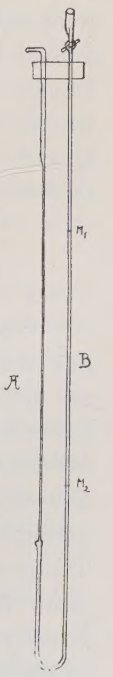

Fig. 1.

[1] Allgemeine Betrachtungen über die Methode finden sich bei Pedersen a. a. O. S. 232.

Hereinfallen von Stäubchen zu verhindern. Das Ende dieses Rohres und der Hahn des Schenkels *B* befinden sich ungefähr in gleicher Höhe. Dicht unter dem Hahne hält ein durchbohrter Kork die beiden Schenkel zusammen; er dient gleichzeitig als Verschluß des Heizrohres und ist ziemlich flach, damit der über demselben liegende Hahn noch ausreichend miterwärmt wird. Die beiden Schenkel sind so nahe wie möglich nebeneinander geführt, um den zu heizenden Raum nach Möglichkeit zu verkleinern. Zwischen ihnen hängt oben und unten je ein Thermometer. Am Rohre *B* sind in 50 cm Entfernung voneinander zwei Marken M_1 und M_2 angebracht. Die obere Marke M_1 ist etwa 40 cm von der Bohrung des Hahnens entfernt. Die Ausmessung der Kapillaren geschah mit dem Mikroskop an einem Stück der gleichen Kapillaren. Dieses zeigte schwach elliptischen Querschnitt. Das weitere Rohr wurde mit Quecksilber kalibriert und erwies sich als schwachkonisch bis zur Marke M_2. Der Durchmesser betrug bei der oberen Marke 1,68 mm, bei der unteren Marke 1,67 mm. Da nur Vergleichsmessungen auszuführen waren, kam weder die Elliptizität der Kapillaren, noch ihr Querschnitt, noch die Änderung des Querschnittes des Rohres *B* in Betracht.

Die Heizvorrichtung.

(Fig. 3 und 4.)

Große Schwierigkeit bereitete die Herstellung konstanter höherer Temperatur in der Nähe von ca. 200° C. Da der zu erhitzende Teil des Apparates über 1 m lang ist und außerdem eine Strecke von mindestens 50 cm für die Beobachtung sichtbar bleiben mußte, so genügte die gewöhnliche Methode des einfachen Dampfmantels nicht zur gleichmäßigen Erwärmung des ganzen Apparates auf konstante Temperatur. Es war deshalb eine wesentliche Aufgabe, eine Heizvorrichtung zu konstruieren, die eine konstante Erwärmung des Apparates auf ca. 200° C gestattete. Als Siedeflüssigkeit wurde bei diesen Versuchen benzoësaures Äthyl benützt, dessen Siedetemperatur 212,5° C beträgt.

Ausgehend von der Methode des einfachen Dampfmantels verfuhr ich zunächst in der Weise, daß über den einfachen Dampfmantel, das Rohr *C*, noch ein zweites weiteres Glasrohr darüber geschoben wurde, das auch einen gewissen Wärmeschutz gewährte. Doch genügte dies noch nicht. Eine doppelte Dampfzufuhr zum inneren Mantel durch zwei Siedegefäße, wobei mit dem einen Siedegefäß die obere, mit dem andern die untere Hälfte des Apparates erhitzt wurde, erwies sich dagegen als hinreichend. Doch setzte das Sieden in beiden Gefäßen oft nicht ganz gleichzeitig ein; in diesem Falle zersprang stets infolge der ungleichen Erwärmung der Glasmantel. Auch war der Flüssigkeitsverbrauch außerordentlich groß, so daß der Apparat nur kurze Zeit auf der gewünschten Temperatur erhalten werden konnte.

Auf Rat von Herrn Geheimrat Himstedt versuchte ich es nunmehr mit einer elektrischen Heizung. Da sie aber wegen der vertikalen Stellung des Apparates besondere Anordnungen erforderte, um gleichmäßige Temperatur zu erhalten, so kombinierte ich sie mit der zuerst erwähnten einfachen Dampfzufuhr mit doppeltem Mantel, und erhielt so eine Methode, die bei sparsamem Flüssigkeitsverbrauch sehr exakt arbeitete und sich auch gut auf andere noch höhere Siedetemperaturen übertragen lassen muß.

Die Versuche wurden so ausgeführt, daß die ganze Vorerwärmung des Apparates bis auf etwa 180° C elektrisch ausgeführt wurde; sodann setzte erst die Verdampfung des Äthylbenzoats ein und die elektrische Heizung konnte reduziert oder ganz abgestellt werden. Man erhielt auf diese Weise für eine zur Ausführung der Versuche hinreichend lange Zeit, die gewünschte Siedetemperatur im ganzen Apparate vollständig konstant bei sehr sparsamem Flüssigkeitsverbrauch.

Im einzelnen war der elektrische Heizungsapparat folgendermaßen zusammengesetzt:

Ein 115 cm langes und 12 cm breites Stück käuflichen elektrischen Heizgitters wurde an das innere Rohr *C* in der

Längsrichtung angeklemmt in der Weise, daß das Ansatzrohr *D* gerade über das Heizgitter herausragte. Das Rohr *C* war zuvor mit Asbestpapier umwickelt worden. (In

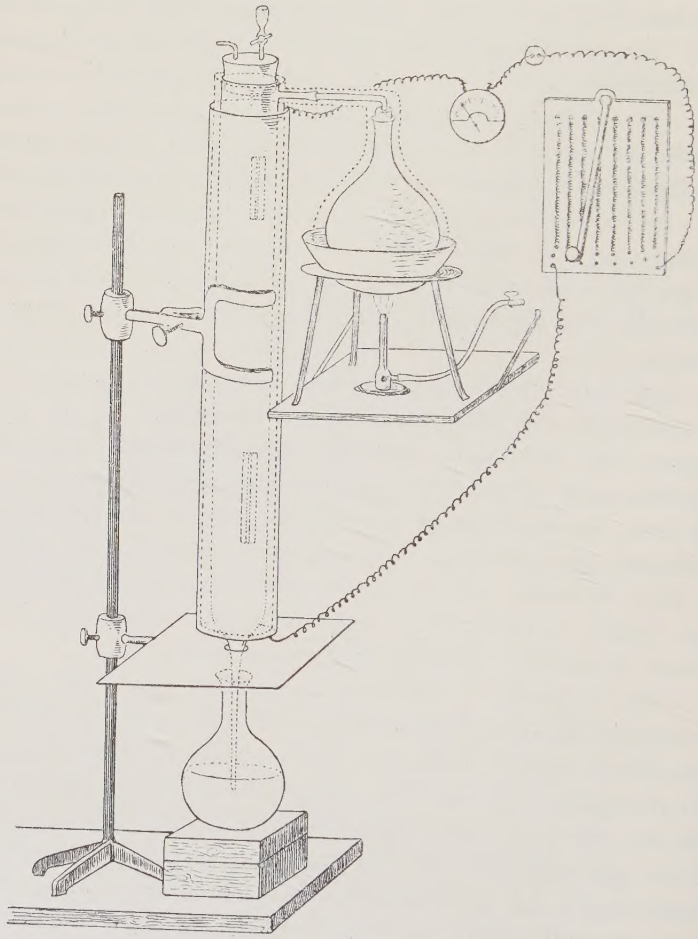

Fig. 2.

Fig. 3 ist das Asbestpapier dünn gestrichelt, das Heizgitter kräftiger gestrichelt gezeichnet; Fig. 4 stellt einen Querschnitt des Ofens dar.) Da das Heizgitter das Rohr *C*

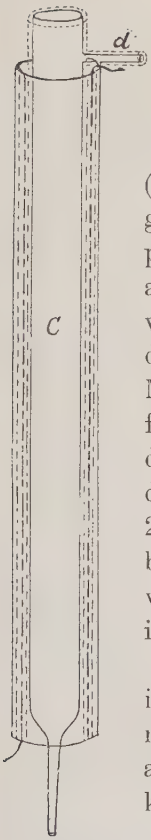

Fig. 3.

Fig. 4.

nicht ganz umschließt, sondern der ganzen Länge nach einen etwa 2 cm breiten Spalt offen läßt, so fand sich hier ein bequemes Beobachtungsfenster (s. Fig. 2 und 3). Über das Heizgitter kam wiederum eine Lage von Asbestpapier, darüber in geringen Abständen Ringe aus Asbestpappe, um jede Luftzirkulation zu verhindern. Über das Ganze wurde nun ein in der Weite gerade passendes Glasrohr als äußerer Mantel geschoben. Die Stromzuführungen befanden sich am oberen und am unteren Ende des Apparates. Die Heizung geschah durch den Strom der städtischen Zentrale (Spannung 220 Volt), der mit $2^1/_2$ Ampère beim Anheizen benützt und bis auf fünf Ampère gesteigert wurde. Mit dem so konstruierten Ofen erhielt man in kurzer Zeit die gewünschte Temperatur.

Bei 100° C (Siedepunkt des Wassers) wurde ihrer Einfachheit halber dieselbe Methode benutzt, obwohl man ohne die elektrische Heizung allein mit dem doppelten Glasmantel auskommen konnte.

II. Reinigung des Apparates und Gang der Versuche.

Nachdem der Reibungsapparat seine endgültige Form erlangt hatte, wurde er gründlich gereinigt. Der Gang der auch später öfters wiederholten Reinigung war folgender: Zuerst wurde mehrfach Salpetersäure, darauf destilliertes Wasser durch das U-Rohr gesaugt. Dann folgten Waschungen mit Benzol, Alkohol und destilliertem Wasser. Zum Trocknen des Apparates diente Luft, die durch konzentrierte Schwefelsäure und Chlorkalcium geleitet war.

Um jede Verunreinigung durch Wasserdampf auszuschließen, wurde das Trocknen an mehreren Tagen hintereinander und vor jeder Versuchsreihe wiederholt. Bei der Untersuchung der Dämpfe wurde die Reinigung vor Benützung einer neuen Substanz in derselben Weise ausgeführt. Blieb der Apparat unbenützt, so wurde der Hahn abgedreht und der Trichter durch einen Gummistopfen verschlossen. Trotz größter Vorsicht gelangten doch hier und da Stäubchen in die Kapillare, die nur mit großen Schwierigkeiten wieder entfernt werden konnten. Am besten gelang die Entfernung durch Hindurchsaugen oder -pressen von konzentrierter Salpeter- oder Schwefelsäure unter gleichzeitigem vorsichtigen Erwärmen der betreffenden Stelle. Der Hahn wurde von jeder Spur von Fett gereinigt. Zur Reinigung des Quecksilbers wurde die von F. Kohlrausch (Lehrbuch der praktischen Physik, 10. Aufl., S. 33) angegebene Methode benützt. Wiederholtes Erwärmen auf 150° C und Filtrieren lieferte dauernd trockenes und staubfreies Quecksilber. Obwohl mehrmals im Laufe der Untersuchung Reparaturen am Apparat nötig waren, so zerbrach doch niemals die Kapillare, so daß der Apparat in seinem wesentlichen Teile unverändert blieb.

Der vorbereitete Apparat wurde in den elektrischen Ofen gebracht und vertikal gestellt, was mit Hilfe der beiden zwischen den Schenkeln des U-Rohres aufgehängten Thermometern leicht geschehen konnte. Die Ausführung der Versuche gestaltete sich etwas verschieden, je nachdem mit Luft oder mit Dämpfen gearbeitet wurde.

War bei den Versuchen mit Luft die gewünschte Temperatur erreicht und einige Zeit konstant geblieben, dann wurde der während der Erwärmung geöffnete Hahn geschlossen und eine abgewogene Menge Quecksilber in den Trichter gebracht. Durch plötzliches Öffnen des Hahnes ließ man das Quecksilber in das Rohr B strömen und beobachtete die Zeit, die es brauchte, um von der Marke M_1 zur Marke M_2 zu fließen. Bei dieser Beobachtung ergab sich, daß die Zeit sich wesentlich ändert, wenn das Queck-

silber nicht in einem einzigen Faden durch *B* hindurchströmte, namentlich wenn der Faden oben abgerissen war. Auch ganz kleine abgetrennte Tröpfchen ließen das Resultat zu groß erscheinen. Es wurden deshalb bei der Berechnung der Versuche nur Resultate verwendet, bei denen das Quecksilber zusammenhängend geblieben war. Wie schon Pedersen[1] angibt, gelingt es kaum, einen zusammenhängenden Faden zu bekommen, wenn der Durchmesser des Rohres *B* größer als 2 mm ist; es war daher bei der Konstruktion des Apparates auf diesen Umstand Rücksicht genommen worden. Auch die Bohrung des Hahnes darf nicht weiter als 2 mm sein und mußte möglichst gleich der Bohrung des Rohres *B* sein. Da es trotz aller dieser Vorsichtsmaßregeln öfter vorkam, daß Spuren von Quecksilber — namentlich am oberen Ende des Fadens — sich loslösten, so wurde, um in solchen Fällen nicht den ganzen Versuch unterbrechen zu müssen, sofort nach Öffnen des Hahnens ein fein ausgezogenes Glasröhrchen von 20 cm Länge in das Rohr eingeführt und dadurch die hängengebliebenen Tröpfchen mit dem übrigen Quecksilber vereinigt. War nun bei einem gelungenen Versuche die Strömungszeit abgelesen, dann wurde die Heizung eingestellt und der Reibungsapparat alsbald aus dem Ofen genommen. Das verwandte Quecksilber wurde sorgfältig aufgefangen und gewogen. Bei den ersten Versuchen wurde dieselbe Quecksilbermenge öfters benützt. Die am Schlusse einer Versuchsreihe vorgenommene Wägung ergab, daß die Menge gut wieder gewonnen wurde. Das Eindringen des Quecksilbers in die Kapillare *A* war dadurch verhindert, daß diese nicht ganz unten am Bogen des U-Rohres anfing, sondern, wie beschrieben, 14 cm weiter oben. Zudem hatte das weitere Rohr am Fuße der Kapillaren (nach dem Vorschlage Pedersens) eine kleine Ausbuchtung. Diese erwies sich aber als unnötig und bliebe sogar besser fort, da die durch sie bedingte Volumvergrößerung die anfängliche Beschleunigung der Quecksilbersäule über der oberen Marke

[1] A. a. O. S. 236.

nur erhöht, somit verursacht, daß die obere Marke weiter unten angebracht werden muß.

Die Messungen an Dämpfen geschahen in der Weise, daß mittelst der vorsichtig angelassenen Wasserstrahlpumpe eine bestimmte Menge von der Flüssigkeit, deren Dampf untersucht werden sollte, durch das Rohr *B* bis zur Basis der Kapillaren angesaugt wurde. Die benützten Mengen waren etwa $^1/_2$—1 ccm der Flüssigkeit; größere Mengen ergaben, wie durch verschiedene Versuche festgestellt wurde, kein anderes Resultat. Dann wurde der Apparat in den Ofen gebracht und erwärmt, wobei der Hahnen zeitweise offen, zeitweise geschlossen war. Der bei der Siedetemperatur der Flüssigkeit ausströmende Dampf verdrängt die Luft vollständig aus dem Apparate. War die gewünschte Temperatur längere Zeit erreicht und Gleichgewicht im Apparate eingetreten, was daran erkannt werden konnte, daß bei vorsichtiger Bewegung des Hahnens in seiner Längsrichtung in den äußeren Teilen des Schliffes keine Kondensation mehr zu bemerken war (nicht eingetretenes Gleichgewicht zeigt sich auch deutlich an der Art des Abfließens des Quecksilbers), so wurde derselbe abgedreht, das Quecksilber darübergebracht und die Beobachtung angestellt wie bei dem Versuchen an Luft. Die einmal verwandten Quecksilbermengen waren für weitere Versuche unbrauchbar, da der beim Erkalten sich kondensierende Dampf das Quecksilber feucht macht und auch einige Dämpfe auf dasselbe wirken. Um doch stets mit derselben Menge arbeiten zu können, was für die Ausführung und Berechnung der Versuche eine große Erleichterung bedeutete, benützte ich für die Abmessung des Quecksilbers ein kleines Glasfläschchen, wie sie ähnlich bei der Hoffmannschen Dampfdichtebestimmung angewendet werden, mit etwa $^1/_2$ ccm Inhalt, enger Öffnung und eingeschliffenem Glasstöpsel. Das zuerst gebrauchte Fläschchen zeigte wegen seiner zu weiten Öffnung — ca 5 mm — inkonstanten Inhalt. Ein zweites Fläschchen mit nur 2,5 mm Öffnung lieferte bei sorgfältiger Vermeidung von Erwärmung beim Einfüllen stets denselben Inhalt. Wiederholte

Wägungen der so bestimmten Mengen gaben übereinstimmende Resultate.

Die Thermometerablesung wurde jeweils kurz vor der Beobachtung und während derselben vorgenommen. Beide Thermometer wurden mit einem Normalthermometer verglichen und an dem einen eine Korrektion von $+1^0$ angebracht. Das Barometer wurde zweimal täglich abgelesen und nach dem mittleren Barometerstand die Temperatur des siedenden Wasserdampfes aus Tabellen entnommen.

Die Beobachtung der Strömungszeit geschah mittelst einer $^1/_5$ Sekunden anzeigenden Stechuhr.

Für äußere Reibung wurde — wie bei Pedersen — keine Korrektur angebracht, da dies außerhalb der Beobachtungsfehler fällt.

Bei der Berechnung der Versuchsdaten wurde das für die Transpiration von Gasen geltende Poiseuillesche Gesetz in der von O. E. Meyer[1] angegebenen Form benützt:

$$(1) \qquad \eta = \frac{\pi g d r^4}{16 L V} \cdot \frac{P^2 - p^2}{P} t$$

wo die Buchstaben folgende Bedeutung haben:

η = Reibungskoeffizient;
d = Dichte des Quecksilbers bei 0^0 C;
g = Gravitationskonstante;
r = Radius der Kapillaren in Zentimeter;
L = Länge der Kapillaren in Zentimeter;
P = Druck, unter dem das in die Kapillare eintretende Gas steht;
p_0 = Barometerstand auf 0^0 reduziert;
t = Strömungszeit in Sekunden;
V = Die Menge des während der Zeit t transpirierten Gases in Kubikzentimeter.

Da es sich bei der vorliegenden Arbeit nicht um die Bestimmung der Absolutwerte des Reibungskoeffizienten der

[1] Über die Reibung der Gase. Pogg. Ann. **127** (1866), S. 269.

Luft handelte, so formte ich Gleichung (1) unter Vernachlässigung des für alle Versuche konstanten Faktors um in

$$\eta' = p' t \left(\frac{p_0}{p_0 + p'} + 1 \right) \tag{2}$$

wo $\eta' \cdot \frac{\pi g d r^4}{16 LV} = \eta$ ist und p' die in Zentimeter Höhe ausgedrückte Quecksilbermenge bedeutet, die in den Apparat eingeführt wurde. Nach den Untersuchungen von Warburg und von Babo[1] sowie von Stoel[2] kann man diese Formel auch da verwenden, wo erhebliche Abweichungen von den Gasgesetzen vorliegen. In unserem Falle betragen dieselben bei Dämpfen nur einige Prozent; wir können also die Formel benützen, wie übrigens auch eine besondere Untersuchung lehrte.

III. Die Resultate an Luft.

Die aus (2) berechneten Werte für η' sind in der Tabelle I enthalten. Da die Untersuchungen an Luft die Grundlage bilden und über die Brauchbarkeit der angewandten Methode entscheiden sollten, so wurden an Luft zahlreiche Versuche unter den verschiedensten Bedingungen angestellt. Die Bestimmungen wurden bei drei verschiedenen Temperaturen vorgenommen, bei Zimmertemperatur, bei 100° C bzw. Siedetemperatur des Wassers für Freiburg und bei 212,5° C. Aus den vielfach veränderten Quecksilbermengen, die benützt wurden — die kleinste betrug in Zentimeterhöhe (Überdruck über die Atmosphäre) 6,17 cm, die größte 20,1 cm — ergab sich, daß eine Korrektion infolge der Reibung des Quecksilbers an der Wand des Glasrohres nicht angebracht werden mußte. Vergleicht man an Hand der Tabelle I (s. S. 18 u. 19) die gefundenen Resultate, so sieht man, daß bei Zimmer-

[1] Ber. üb. d. Verh. d. naturf. Ges. z. Freiburg i. B. 1882 Bd. VIII. — Wied. Ann. **17** (1882) S. 390.

[2] L. M. J. Stoel, Metingen over den invloed van de temperatuur op de inwendige wrijving van vloeistoffen tusschen het kookpunkt en den kritischen toestand, Proefschrift. Leiden 1891.

temperatur und 100° C die Abweichungen der Einzelwerte vom Mittel nur bis etwa 1,5 % betragen; bei 212,5° C betragen die Abweichungen vom Mittelwert zwar bis 6 %; doch ist bei der großen Anzahl von Beobachtungen (17) der mittlere Fehler nur ± 1 %. Läßt man die am meisten vom Mittel abweichenden Zahlen weg, dann ergibt sich übrigens als Mittel fast dasselbe, nämlich 2090. Es kam nun vor allem darauf an, ob die Beobachtungen den Temperaturkoeffizienten der Reibung in Übereinstimmung mit den besten vorliegenden Werten richtig wiedergeben. Am besten geschieht dieser Vergleich dadurch, daß wir prüfen, ob sich der Temperaturanstieg in die schon häufig benutzte Formel von Sutherland einfügt[1] und ob sich die Konstante derselben C im Einklang mit den übrigen Beobachtungen berechnet. Die Formel lautet etwas umgeschrieben

$$\frac{\eta_2}{\eta_1} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{3/2} \cdot \frac{T_1 + C}{T_2 + C}. \tag{3}$$

Die Indices (1) und (2) bedeuten zwei beliebige Temperaturen. Wählen wir nun $T_1 = 290°$ (17° C) und $T_2 = 372{,}0$ (99,0° C), so erhalten wir aus den Mittelwerten η' der Tabelle $C = 115$; aus den Temperaturen 212,5° C und 99,0° C ergibt sich $C = 119$. Somit ergibt sich C in der Tat praktisch konstant, da sehr kleine Änderungen des Temperaturanstieges große Veränderungen von C bedingen. Der Temperaturanstieg folgt also dem Gesetz von Sutherland. Aber auch der Zahlenwert von C stimmt mit dem von früheren Beobachtern angegebenen überein, wie die folgende Tabelle zeigt.

Beobachter	C	c'
(Sutherland)	111,3	—
Rayleigh	113	—
Breitenbach	119,4	91,7
Pedersen	107	88
Rappenecker	119	92

[1] Landold und Börnstein[3] (1905), Tabelle 46. — O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase II[2] (1899), S. 224 ff.

Tabelle I. **Luft.**

Temperatur in Celsius	p' mm	$p_0 + p'$ mm	Zeit in Sekunden	η'	Mittelwert
17	95,2	835,3	79,6	1428	
„	95,2	835,3	79,2	1422	
„	95,2	835,3	79,4	1425	
„	95,2	835,3	79,4	1425	
„	124,5	852,6	62,4	1440	
„	124,4	852,5	62,2	1435	
„	124,3	852,4	62,0	1430	
„	124,6	852,7	62,4	1442	
„	124,5	852,4	61,2	1412	
„	124,5	852,4	61,4	1418	
„	124,5	852,4	61,6	1422	1432 ± 3,9
„	124,5	852,4	61,4	1418	
16,5	146,7	874,8	54,2	1457	
„	146,7	874,8	54,4	1463	
„	146,7	874,8	54,2	1457	
„	146,7	874,8	54,4	1463	
„	146,7	874,8	54,2	1457	
„	197	925,2	40,4	1416	
„	197	925,2	40,2	1412	
„	197	925,2	40,2	1412	
„	197	925,2	40,4	1416	
99,26	79,5	819,6	115,8	1757	
„	79,5	819,6	115,6	1754	
„	119,3	859,5	78,6	1755	1728 ± 5,1
„	119,3	859,5	79,0	1745	
99,80	124,5	852,5	74,4	1717	

Temperatur in Celsius	p' mm	$p_0 + p'$ mm	Zeit in Sekunden	η'	Mittelwert
99,80	124,5	852,5	74,4	1717	
98,80	146,7	874,8	64,6	1736	
„	146,7	871,8	64,2	1726	
„	146,7	874,8	64,8	1741	
„	146,7	874,8	64,2	1726	1728
„	197	925,2	48,8	1718	± 5,1
„	197	925,2	48,6	1712	
99,10	205	940,6	46,4	1690	
„	205	940,6	47,2	1718	
„	205	940,6	46,8	1705	
212,5	78,45	820,9	144,2	2124	
„	78,45	820,9	144	2122	
„	95,2	835,3	116	2084	
„	124,0	861,6	95,6	2197	
„	124,0	861,6	95,8	2202	
„	124,0	861,6	95,8	2202	
„	124,1	862,3	94,4	2172	
„	124,1	862,3	95,6	2200	2089
„	146,7	887,2	76	2044	± 20,3
„	146,7	887,2	77	2072	
„	146,7	887,2	76,8	2066	
„	146,7	887,2	77	2072	
„	197	937,4	55,6	1960	
„	197	937,4	55,8	1966	
„	197	937,4	56,2	1980	
„	197	937,4	55,8	1966	
„	248,1	986,4	49	2122	

Die c' beziehen sich auf die später S. 31 diskutierte Formel von Reinganum; der neue Wert fügt sich ebenfalls in die bisherigen ein. Die Übereinstimmung wäre vielleicht nicht so vorzüglich, wenn bei 212,5° C nicht so viele Bestimmungen hätten ausgeführt werden können. Bei den Dämpfen waren nun nicht so große Versuchsreihen bei 212.5° C (der Temperatur, die die größten Unsicherheiten gibt) möglich. Da aber, wie sich zeigen wird, der Temperaturkoeffizient bei Dämpfen viel größer ist als von Luft, so ist die Annahme wohl begründet, daß wir auch für Dämpfe im wesentlichen die richtigen Temperaturkoeffizienten nach der benutzten Methode erhalten, namentlich wenn man die Reinganumschen c berechnet, die weit weniger variabel sind als die C.

Die Versuche mit Luft wurden außer zu Beginn der ganzen Untersuchung noch einmal nach etwa drei Monaten ausgeführt. Beide Versuchsreihen zeigen gute Übereinstimmung. Auch am Schlusse der ganzen Untersuchung wurde noch einmal eine Reihe von Versuchen mit Luft ausgeführt, die ebenfalls mit den früheren Ergebnissen gut übereinstimmten.

IV. Die Resultate an Dämpfen.

Untersucht wurden die Dämpfe von Äthyläther, Aceton, Methylacetat, Äthylacetat, Methylalkohol, Äthylalkohol, Chloroform, Benzol und Isopentan. Die Flüssigkeiten wurden von F. A. Kahlbaum bezogen außer den beiden Alkoholen, die ich aus dem chemischen Institut der hiesigen Universität erhielt. Vor Verwendung wurden sie destilliert und die mittlere Fraktion bei konstanter Siedetemperatur aufgefangen. Diese Fraktion wurde zu den Versuchen benützt. Der Äther wurde über Natrium destilliert. Während die acht zuerst genannten Substanzen erst kurz vor Beginn der Untersuchung bezogen waren, war das Isopentan schon vor längerer

Zeit hergestellt und zu andern Zwecken verwendet worden. Da sein Siedepunkt zu hoch gefunden wurde, so wurde es mehrmals destilliert; die zuletzt erhaltene mittlere Fraktion kam zur Verwendung. Bei der Auswahl der Substanzen war — abgesehen von dem Siedepunkt der unter 100° C liegen sollte — maßgebend, daß sie verschiedenen chemischen Gruppen angehörten.

Die Resultate der Beobachtungen sind in den Tabellen II—X enthalten. In den Tabellen ist jeweils angegeben: die Temperatur, der Überdruck p', der das Gas durch die Kapillare hindurchtreibt, ausgedrückt in mm Höhen der Quecksilbersäule, der auf 0° C reduzierte Barometerstand p_0, ferner $p_0 + p$, in mm, die beobachtete Zeit in Sekunden und die mit diesen Daten berechneten η'. Die letzten Spalten jeder Tabelle enthalten die Mittelwerte der η'. Versuche, bei denen das Quecksilber nicht einheitlich die Kapillare hinabfloß, sind in den Tabellen nicht aufgenommen. Die Berechnung der Absolutwerte der Reibungskoeffizienten geschah in der Weise, daß die η' mit dem Verhältnis $\frac{\eta_T}{\eta'_T}$ multipliziert wurden, wo η_T den absoluten Reibungskoeffizienten der Luft, η'_T den Relativwert des Reibungskoeffizienten der Luft bedeutete; für η_{100} (Luft) wurde der von Breitenbach beobachtete Wert $2203 \cdot 10^{-7}$ verwendet. Als Faktor, mit dem die η'_{100} zu multiplizieren sind, ergibt sich somit $\frac{2203}{1729} 10^{-7} = 1{,}274 \cdot 10^{-7}$. Derselbe Reduktionsfaktor konnte auch für die Versuche bei 212,5° C verwendet werden, da der gefundene Temperaturkoeffizient der Luft mit dem von Breitenbach vollständig übereinstimmte. Eine direkte Rechnung ergab in der Tat für 212,5° C den Reduktionsfaktor $1{,}276 \cdot 10^{-7}$. Zur Berechnung des η wurde der Mittelwert $1{,}275 \cdot 10^{-7}$ benützt.

Tabelle II. **Äthyläther** $C_4H_{10}O$.

Temperatur in Celsius	p' mm	$p_0 + p'$ mm	Zeit in Sekunden	η	Mittelwert
99,26	146,7	886,7	28,4	765	
99,26	146,7	886,7	28,0	754,4	
99,26	146,7	886,7	28,0	754,4	758,5
96,26	145,7	886,7	28,4	765	
99,26	146,7	886,7	28,0	754,4	
99,26	146,7	886,7	28,2	759,9	
212,5	146,7	886,7	36,2	974,4	
212,5	146,7	886,7	36,0	969,0	
212,5	146,7	886,7	35,8	964,0	
212,5	146,7	886,7	36,0	969,0	967.8
212,5	146,7	886,7	36,0	960,0	
212,5	146,7	886,7	36,2	974,4	
212,5	146,7	886,7	35,8	964,0	

Tabelle III. **Methylacetat** $C_3H_6O_2$.

Temperatur in Celsius	p' mm	$p_0 + p'$ mm	Zeit in Sekunden	η'	Mittelwert
98,80	146,7	874,8	29,6	796	
98,80	146,7	874,8	29,4	791	
98,80	146,7	874,8	29,6	796	
98,80	146,7	874,8	29,6	796	796
98,80	146,7	874,8	29,8	801,8	
98,80	146,7	874,8	29,6	796	
212,5	146,7	883,2	39,6	1066	
212,5	146,7	883,2	39,6	„	
212,5	146,7	883,2	39,6	„	1066
212,5	146,7	883,2	39,6	„	
212,5	146,7	883,2	39,6	„	

Tabelle IV. **Athylacetat** $C_4 H_8 O_2$.

Temperatur in Celsius	p' mm	$p_0 + p'$ mm	Zeit in Sekunden	η'	Mittelwert
98,8	106,0	834,1	36,8	731	
98,8	106,0	834,1	37,2	739	
98,8	106,0	834,1	37,2	739	
98,8	106,0	834,1	37,8	751	748,7
98,8	106,0	834,1	37,2	739	
98,8	124,3	852,4	33,0	760,8	
98,8	124,3	852,4	33,0	760,8	
212,5	78,3	811,8	66,6	992	
212,5	124,3	846,3	43,6	1004	
212,5	124,3	846,3	43,8	1009	
212,5	124,3	846,3	44	1014	
212,5	125,3	858,8	42,2	975	
212,5	125,3	858,8	42,2	975	1003,8
212,5	201	933,9	28,4	1019	
212,5	201	933,9	28,8	1034	
212,5	201	933,9	28,0	1004	
212,5	201	933,9	28,2	1012	

Tabelle V. **Methylalkohol** $CH_3 OH$.

Temperatur in Celsius	p' mm	$p_0 + p'$ mm	Zeit in Sekunden	η'	Mittelwert
99,33	78,45	820,45	65,2	974	
99,33	78,45	820,45	65,2	975	
99,33	78,45	820,45	65,4	977,5	
99,33	123,5	865,5	39,8	913	941,1
99,33	123,5	865,5	40	917,5	
99,33	123,5	865,5	39,8	913	
99,33	123,5	865,5	40	917,5	
212,5	78,45	828,5	93	1389	
212,5	78,45	828,5	93,4	1395	
212,5	78,45	828,5	93,2	1392	
212,5	123,5	863,5	56,4	1293	
212,5	123,5	863,5	56,6	1298	1334,4
212,5	123,5	863,5	56,6	1298	
212,5	123,5	863,5	56,8	1303	
212,5	123,5	863,5	57,0	1307	

Tabelle VI. **Äthylalkohol** C_2H_5OH.

Temperatur in Celsius	p mm	$p_0 + p'$ mm	Zeit in Sekunden	η'	Mittelwert
99,33	61,7	803,7	73,4	871,6	
99,33	61,7	803,7	73,2	869	
99,33	123,5	865,5	37,8	867,6	
99,33	123,5	865,5	37,2	854	
99,33	123,5	865,5	37,4	858,6	854,8
99,33	146,7	888,7	31,4	845	
99,33	146,7	888,7	31,4	845	
99,33	146,7	888,7	31,2	840	
99,33	146,7	888,7	31,4	845	
99,33	146,7	888,7	31,6	851,8	
212,5	63	803	93,2	1128	
212,5	63	803	93,2	1128	
212,5	126	866	47,6	1105	
212,5	126	866	47,4	1103	1111
212,5	146,7	881,7	41,0	1102	
212,5	146,7	881,7	41,0	1102	
212,5	146,7	881,7	41,2	1108	

Tabelle VII. **Benzol** C_6H_6.

Temperatur in Celsius	p' mm	$p_0 + p'$ mm	Zeit in Sekunden	η'	Mittelwert
98,45	146,7	865,8	27,0	725,8	
98,45	146,7	865,8	27,0	725,8	
98,45	146,7	865,8	27,4	736,5	
98,45	146,7	865,8	27,2	731	729,6
98,45	146,7	865,8	27,8	747	
98,45	146,7	865,8	26,6	715	
98,45	146,7	865,8	27,0	725,8	
212,5	146,7	865,7	36,4	978	
212,5	146,7	865,7	36,6	983,6	
212,2	146,7	865,7	36,4	978	
212,5	146,7	865,6	36,4	978	978,1
212,5	146,7	865,6	36,2	973	
212,5	146,7	865,7	36,4	978	

Tabelle VIII. **Chloroform** $CHCl_3$.

Temperatur in Celsius	p' mm	$p_0 + p'$ mm	Zeit in Sekunden	η	Mittelwert
99,07	146,7	881,8	38,2	1028	1025
99,07	146,7	881,8	38,0	1022	
99,07	146,7	881,8	38,2	1028	
99,07	146,7	881,8	38,0	1022	
99,07	146,7	881,8	38,0	1022	
99,07	146,7	881,8	38,2	1028	
212,5	146,7	884,8	48,4	1302	1302
212,5	146,7	884,8	48,6	1307	
212,5	146,7	884,8	48,2	1296	
212,5	146,7	884,8	48,4	1302	
212,5	146,7	884,8	48,6	1307	
212,5	146,7	884,8	48,2	1296	
212,5	146,7	884,8	48,4	1302	

Tabelle IX. **Aceton** C_3H_6O.

Temperatur in Celsius	p' mm	$p_0 + p'$ mm	Zeit in Sekunden	η'	Mittelwert
98,80	146,7	874,8	27	726	739,4
98,80	146,7	874,8	27,4	737	
98,80	146,7	874,8	27,6	742,4	
98,80	146,7	874,8	27,4	737	
98,80	146,7	874,8	27,2	731,8	
98,80	146,7	874,8	27,8	748	
98,57	96,5	818,6	43,4	743	
98,57	96,5	818,6	43,4	743	
98,57	96,5	818,6	43,8	749,8	
98,57	96,5	818,6	43	736,2	
212,5	146,7	874,8	36,6	984	986
212,5	146,7	874,8	36,8	989,6	
212,5	146,7	874,7	36,6	984	
212,5	146,7	874,7	36,8	989,6	
212,5	146,7	874,8	36,4	978,8	
212,5	146,7	874,8	36,8	989,6	
212,5	146,7	874,8	36,8	989,6	
212,5	237	968	23,6	982	
212,5	237	968	23,8	990	
212,5	237	968	23,8	990	
212,5	237	968	23,4	974	
212,5	237	968	23,8	990	

Tabelle X. **Isopentan** C_5H_{12}.

Temperatur in Celsius	p' mm	$p_0 + p'$ mm	Zeit in Sekunden	η'	Mittelwert
98,99	146,7	879,7	25,8	694	
98,99	146,7	879,7	25,8	694	
98,99	146,7	879,7	26,0	699,8	694,2
98,99	146,7	879,7	25,8	694	
98,99	146,7	879,7	25,4	683,8	
98,99	146,7	879,7	26,0	699,8	
212,5	146,7	884,8	33,8	909,4	
212,5	146,7	884,8	34	915	
212,5	146,7	884,8	33,8	909,4	
212,5	146,7	884,8	33,8	909,4	913,3
212,5	146,7	884,8	34,4	925,6	
212,5	146,7	884,8	33,8	909,4	
212,5	146,7	884,8	34	915	

Wir lassen nunmehr eine Zusammenstellung der Resultate folgen und vergleichen dieselben mit denen anderer Beobachter.

Tabelle XI.

Material	$\eta_{100} \cdot 10^7$	$\eta_{212,5} \cdot 10^7$	c'	C
Isopentan	885,1	1164	229,4	500
Äthyläther . . .	967,1	1234	180,1	325
Aceton	942,7	1257	251,2	670
Methylalkohol . .	1200	1701	349.9	1988
Äthylalkohol . .	1090	1417	209,8	525
Methylacetat . . .	1015	1359	258,0	660
Äthylacetat . . .	954,6	1280	259,8	650
Chloroform . . .	1307	1660	172,9	292
Benzol	930,2	1247	260	700

Beobachtungen über die innere Reibung von Dämpfen sind verhältnismäßig zahlreich angestellt worden, doch ist das vorhandene zuverlässige Material — wie schon in der Einleitung gesagt wurde — sehr gering. Alle bisherigen Bestimmungen (bis auf die von Schumann und Pedersen) sind mit gesättigten Dämpfen ausgeführt. Die Versuche wurden teils mit der Transpirationsmethode, teils mittelst der Dämpfung schwingender Scheiben angestellt. Mit der Transpirationsmethode arbeiteten Lothar Meyer[1] und seine Schüler[2]. Da bei diesen Untersuchungen stets dieselbe Kapillare benützt wurde, so stimmen die Resultate untereinander wohl gut überein, sind aber bis zu 50 % gegen andere Bestimmungen zu groß. Daß die Resultate zu groß sind, hat zuerst Schumann mit der Dämpfungsmethode nachgewiesen[3]. Diese Methode benützte auch Puluj[4]. Es sind jedoch auch die von Schumann angegebenen Absolutwerte des Reibungskoeffizienten nicht sehr genau, da bei der Anwendung der Dämpfungsmethode auf die Bestimmungen an Dämpfen in der Theorie der Versuche Glieder erster Ordnung vernachlässigt sind und bei hohen Temperaturen sich große experimentelle Schwierigkeiten einstellen[5]. Auch die Temperaturkoeffizienten sind bei Schumann nicht richtig wiedergegeben. Es geht übrigens auch aus den von Schumann an Luft vorgenommenen Bestimmungen deutlich hervor, daß die Temperaturkoeffizienten bis 11 % zu groß sind[6]. Zuverlässiger sind die Bestimmungen von Puluj.

Zum Vergleiche mit den von mir erhaltenen Werte des Reibungskoeffizienten mögen die von diesem an Äther und

[1] Wied. Ann. **7** (1879), S. 497, und **16** (1882), S. 394.

[2] V. Steudel, Wied. Ann. **16** (1882), S. 368. — O. Schumann, Wied. Ann. **13** (1881), S. 1.

[3] Wied. Ann. **23** (1884), S. 353, und **27** (1886), S. 91.

[4] Wien. Ber. **78** [2] (1878), S. 279.

[5] Vgl. M. Brillouin, Leçons sur la viscosité des liquides et des gaz t. II, p. 32, wo auch die Arbeiten Schumanns einer eingehenden Kritik unterzogen werden.

[6] Vgl. die interessante graphische Darstellung der Bestimmungen an Luft von J. Breitenbach in der Arbeit: Die innere Reibung von Gasen. Ann. d. Phys. N. F. **67** (1899), S. 803 und Beilage.

Chloroform angestellten Bestimmungen dienen. Von Puluj ist an Äther für $\eta_{36,5}$ der Wert 793 10^{-7} beobachtet worden. Der von mir gefundene Wert für η_{100} ist $967{,}1 \cdot 10^{-7}$. Zum Vergleiche berechne ich aus dem hier gefundenen Werte mit Hilfe der Gleichung (6) den Wert $\eta_{36,5} = 778 \cdot 10^{-7}$. Die Differenz beträgt nur etwa 1,7%. Für Chloroform erhält Puluj den Wert $\eta_{17,4} = 1029 \cdot 10^{-7}$; η_{100} hat bei mir den Wert $1307 \cdot 10^{-7}$ $\eta_{17,4}$ zurückberechnet $= 1015 \cdot 10^{-7}$; also eine Differenz von nur etwa 1,4%. Vor allem wichtig ist ein Vergleich mit den Beobachtungen von Pedersen. Dieselbe ist dadurch möglich, daß von mir ebenso wie von Pedersen Äthyläther und Äthylalkohol bei 100° C untersucht wurden. Für das Verhältnis der Reibungskoeffizienten von Äthyläther zu Luft erhält Pedersen den Wert 4,43: aus den vorliegenden Beobachtungen ergibt sich 4,39. Die entsprechenden Zahlen für Äthylalkohol sind bei Pedersen 4 86 und bei mir 4,94. Ein Vergleich mit den Beobachtungen Lothar Meyers gibt, wie zu erwarten, schlechte Übereinstimmung [1].

V. Die Temperaturabhängigkeit der Reibung.

a) Experimentelles.

Die Größe der Temperaturabhängigkeit läßt sich am besten überblicken, wenn man die Reibung als n^{te} Potenz der absoluten Temperatur betrachtet. Da nur zwei Temperaturen miteinander verglichen werden, ist aber natürlich damit nicht gesagt, daß man den Reibungskoeffizienten in seiner Abhängigkeit von der Temperatur überhaupt durch eine derartige Formel darstellen kann, was ja in Wirklichkeit auch nicht der Fall ist. Aus den beiden Beobachtungstemperaturen ergeben sich in dieser Weise folgende Temperaturkoeffizienten:

[1] Ist η_s der Reibungskoeffizient für den jeweiligen Siedepunkt der betreffenden Substanz, dann beträgt nach Beobachtungen der Tübinger Schule für Methylalkohol $\eta_s \cdot 10^{-7} = 1350$, nach meinen Bestimmungen (umgerechnet) $\eta_s \cdot 10^{-7} = 1045$. Für Äthylalkohol sind die entsprechenden Werte 1120 gegen 1022; für Methylacetat 1520 gegen 873; für Äthylacetat 1520 gegen 884 und für Benzol 1440 gegen 871.

Tabelle XII.

$\frac{\eta_{212,5}}{\eta_{100}}$	T^n
Äther	$T^{0,93}$
Chloroform	$T^{0,91}$
Äthylalkohol	$T^{0,99}$
Isopentan	$T^{1,04}$
Aceton	$T^{1,09}$
Methylacetat	$T^{1,11}$
Äthylacetat	$T^{1,11}$
Benzol	$T^{1,11}$
Methylalkohol	$T^{1,32}$

Daraus geht hervor: Bei keinem der Dämpfe ist der Reibungskoeffizient proportional $T^{0,5}$, wie er nach der ursprünglichen Theorie rein elastischer Kugeln sein sollte. Das ist aber auch bekanntlich bei keinem Gase der Fall. Der kleinste bisher bekannte Wert für n ist 0,62 für Wasserstoff. Aber die Werte des Exponenten sind auch nicht so groß, wie sie nach den älteren Reibungsbestimmungen (von Schumann) an Dämpfen zu erwarten wären. Nach Schumanns Beobachtungen sollte n für die von ihm untersuchten Dämpfe um 1,5 schwanken; zum Teil findet er etwas kleinere, zum Teil etwas größere Werte. O. E. Meyer hat daher diese Beobachtungen mit guter Annäherung einfach durch $T^{1,5}$ dargestellt. Den größten Wert für n hat man bisher bei Quecksilberdampf gefunden, wo sich der Exponent zu 1,60 berechnet. Betrachten wir unsere Tabelle, so fallen zunächst zwei besonders kleine Temperaturkoeffizienten auf, nämlich bei Chloroform und Äther. Es dürften diese auf Versuchsfehler zurückzuführen sein. Äther sowohl wie Chloroform wirken bei der hohen Temperatur 212,5° auf Quecksilber ein, und es ist durchaus nicht ausgeschlossen, daß durch die chemische Einwirkung auf die untere Quecksilberoberfläche

des herabfließenden Fadens eine konstante Abweichung von den übrigen Resultaten bewirkt wird. Bei 100° C stimmt das Resultat an Äther, wie wir sahen, mit dem von Pedersen gut überein. Bei Methylalkohol ist der Temperatureinfluß besonders groß. Doch zeigen sich in den Einzelwerten (Tabelle V) je nach dem gewählten Überdrucke recht große Differenzen. Ich möchte es daher dahingestellt sein lassen, ob nicht vielleicht Polymerisation bei Methylalkohol die Resultate beeinflußt. Jedenfalls kann man kaum bei dieser Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten von den verwandten Überdrucken den besonders großen Temperaturkoeffizienten als völlig sichergestellt betrachten. Das Gesamtergebnis der letzten Tabelle ist daher: Für Dämpfe von einem Siedepunkte unter 100° C liegt in dem Intervall von 100—212° C der Wert von n etwa bei 1,1.

b) Theoretisches.

Wenden wir uns zur theoretischen Seite, so können wir die Theorie von Maxwell außer acht lassen, welche für alle Gase und Dämpfe den Temperaturkoeffizienten T^1 ergeben würde, was keineswegs der Fall ist. Von den andern noch vorliegenden Theorien soll nur auf die von Sutherland näher eingeganger werden, aus welcher für den Temperaturkoeffizienten der Wert $\frac{T^{0,5}}{1+\frac{C}{T}}$ folgt. C ist proportional der Arbeit, die gewonnen wird, wenn zwei Moleküle aus größerer Entfernung sich bis zur Berührung nähern. Diese Formel schien nun nach den bisherigen experimentellen Resultaten nicht mehr mit der Erfahrung im Einklang zu sein, wenn man sie auf Dämpfe anwendet. Denn eine Temperaturabhängigkeit $T^{1,5}$ kommt schon auf $C = \infty$ heraus. Damit würde aber diese Größe bei Dämpfen ihre physikalische Bedeutung verlieren, und es würde zwischen Gasen und Dämpfen ein prinzipieller Unterschied geschaffen. Zudem ließen sich die Resultate von Koch an Quecksilberdampf $T^{1,6}$ selbst durch ein unendlich großes C nicht darstellen.

Auf meine Ergebnisse, die zu einem viel kleineren Temperaturkoeffizienten führen, ist jedoch die Formel von Sutherland wieder anwendbar. Werte von C finden sich in Tabelle XI.

Eine allgemeine Anwendbarkeit der Sutherlandschen Formel wäre aber nur dann möglich, wenn noch etwa das Resultat von Koch sich als zu groß herausstellen sollte.

Reinganum hat in Berücksichtigung des bisher vorliegenden Materials seiner theoretisch besser begründeten Formel den Vorzug gegeben, da sie auch beliebig große Temperaturkoeffizienten darstellt. Sie beruht auf denselben Grundvorstellungen wie die von Sutherland, führt aber durch Anwendung des Boltzmannschen Satzes von der räumlichen Verteilung von Massenpunkten bei Vorhandensein von Kräften zwischen denselben zu einem Ausdruck, der anstatt des Gliedes $1 + \frac{C}{T}$ die Größe $e^{\frac{c'}{T}}$ enthält. Sie liefert also für c' stetig wachsende Werte, auch wenn n den Wert 1,5 überschreitet, so daß sie erlaubt, Dämpfe von gleichen Gesichtspunkten aus wie Gase in bezug auf molekulare Weglängen etc. zu behandeln. Die Gleichungen dieser Theorie sollen im folgenden bei der Anwendung der Beobachtungsresultate zugrunde gelegt werden. Daß aber auch die Theorie von Sutherland auf Grund des neuen Materials wieder Anwendungsfähigkeit bekommt, sei ausdrücklich bemerkt. Ein gewisser Vorzug der Sutherlandschen Formel bei tiefen Temperaturen wird im Abschnitt VIII besprochen.

Dieselben Vorstellungen wie den Theorien von Sutherland und Reinganum liegen auch der Diffusionstheorie von Langevin zugrunde. Auch dieser nimmt elastische Kugeln an, setzt jedoch das spezielle Anziehungsgesetz der fünften Potenz der Entfernung voraus. Langevin gibt seine Resultate nur graphisch; drückt man seine Kurve durch eine empirische Gleichung[1] aus, so erhält man in vollkommener Annäherung

[1] Die Gleichung verdanke ich Herrn Professor Reinganum; die Auswertung der bei Langevin vorkommenden elliptischen Integrale wurde von mir eingehend wiederholt.

an seine Zeichnung für die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten $\frac{T^{1,5}}{1+\frac{a}{T}e^{-b\sqrt{T}}}$. Überträgt man nun diese Theorie auf die Reibung, wobei man allerdings berücksichtigen muß, daß eine gewisse Strenge, die der Formel von Langevin noch beiwohnt, hierdurch verloren geht[1], so erhält man für den Temperaturkoeffizienten der Reibung $\frac{T^{0,5}}{1+\frac{a}{\sqrt{T}}e^{-b\sqrt{T}}}$. Diese Formel führt auch für den absoluten Nullpunkt zu einem endlichen Wert des Reibungskoeffizienten. Ihre nähere Diskussion dürfte jedenfalls auch von Interesse sein, ist aber hier nicht vorgenommen. Zum Vergleich sind die Gleichungen der einzelnen Theorien in folgender Tabelle zusammengestellt[2].

Tabelle XIII.

Natur der Moleküle	Innere Reibung	Temperaturgesetz
Kraftzentra, die sich proportional mit r^{-n} abstoßen . .	$\frac{k m \bar{c}}{\sqrt{2}\pi\sigma_0^2}\left(\frac{\bar{c}}{\bar{c}_0}\right)^{\frac{4}{n-1}}$	$T^{\frac{1}{2}+\frac{2}{n-1}}$
Elastische Kugeln mit Anziehung . . . (Sutherland)	$\frac{k\varrho\bar{c}}{\sqrt{2}N\pi\sigma^2\left(1+\frac{C}{\bar{T}}\right)}$	$\frac{T^{1/2}}{1+\frac{C}{\bar{T}}}$
Elastische Kugeln mit Anziehung . . . (Reinganum)	$\frac{k\varrho\bar{c}}{\sqrt{2}\pi N\sigma^2 e^{\frac{c'}{\bar{T}}}}$	$\frac{T^{1/2}}{e^{\frac{c'}{\bar{T}}}}$
Langevin	$\frac{k\sqrt{\bar{T}}}{\sqrt{2}\pi N\left(\sigma^2+\frac{a'}{\sqrt{\bar{T}}}e^{-b\sqrt{\bar{T}}}\right)}$	$\frac{T^{1/2}}{1+\frac{a}{\sqrt{\bar{T}}}e^{-b\sqrt{\bar{T}}}}$

[1] Die Behandlung der Diffusion besteht in der Auswertung der Größe $B(\bar{\chi}^2)$; für die Reibung dagegen ist die Kenntnis von $B(\overline{\chi\eta})$ nötig. (S. Boltzmann, Gastheorie, I. Bd. Seite 166 ff.) Streng genommen wird daher der Temperaturkoeffizient in beiden Fällen eine etwas verschiedene Funktion sein. [2] Vgl. M. Brillouin a. a. O. S. 108.

VI. Die abgeänderte Lothar Meyersche Beziehung.

Die kinetische Gastheorie erlaubt, den von den Molekülen eingenommenen Raum auf zwei verschiedene Weisen zu berechnen. Einmal ist nach der van der Waalschen Theorie das kritische Molekularvolumen für alle Substanzen das gleiche Vielfache des von den Molekülen wirklich eingenommenen Raumes, und das kritische Molekularvolumen selbst steht wieder nahezu im gleichen Verhältnis zum Molekularvolumen beim normalen Siedepunkt. Folglich geben die Koppschen (beim Siedepunkt gemessenen) Molekularvolumina ein relatives Maß für den von den Molekülen ausgefüllten Raum. Zweitens enthält die übliche Formel der kinetischen Theorie für die innere Reibung der Gase[1] die Summe aller Querschnitte der Moleküle. Durch geeignete Potenzierung dieser Gleichung läßt sich daher das von den Molekülen eingenommene Volumen als Faktor auch hier erhalten, so daß diese Gleichung ebenfalls erlaubt, das Molekularvolumen zu berechnen. Indem Lothar Meyer die damals am meisten verbreitete Reibungsformel der kinetischen Gastheorie verwandte, die sämtliche Kräftewirkungen bei Annäherung zweier Moleküle durch den Stoß zweier im übrigen kräfteloser, elastischer Kugeln ersetzt, erhielt er die Formel für das Molekularvolumen V_s

$$V_s = k\,[M(1+\alpha t)]^{3/4} \cdot \left(\frac{1}{\eta}\right)^{3/2} \tag{4}$$

(Alle Größen, die sich auf den Siedepunkt beziehen, sollen mit dem Index s bezeichnet werden.) Der Proportionalitätsfaktor k läßt sich aus der Theorie ebenfalls zahlenmäßig bestimmen; doch berechnete Meyer denselben auf empirischem Wege durch Vergleich mit dem Molekularvolumen der schwefligen Säure bei ihrem Siedepunkte zu

[1] Vgl. z. B. Bolzmann, Gastheorie I, S. 84, wenn man dort m durch $\frac{\varrho}{n}$ ersetzt.

$3 \cdot 10^{-6}$. Führt man in Formel (4) noch die absolute Temperatur ein, so erhält man

$$(5) \qquad V_s = 0{,}447 \cdot 10^{-7} [MT]^{3/4} \cdot \left(\frac{1}{\eta}\right)^{3/2}$$

Die Anwendung dieser Formel auf die von Lothar Meyer und seinen Mitarbeitern untersuchten Dämpfe ergab zwar für V_s meist gute Relativwerte, aber in der Regel einen um die Hälfte zu kleinen Wert. Dies hat in erster Linie seinen Grund darin, daß die zur Berechnung benützten Reibungskoeffizienten, wie schon Seite 27 erwähnt, ca. 50 % zu groß sind[1]. Aber auch bei Zugrundlegung von einwandsfreiem Material, wie es das von Pedersen ist, zeigt sich die Gleichung (5) nicht erfüllt; es bleiben vielmehr systematische Abweichungen übrig, wenn auch der Zahlenfaktor im Verhältnis zu SO_2 weit besser wird. Man sieht dies an den drei von Pedersen untersuchten isomeren Äthern, Diisopropyläther, Isopropylpropyläther und Dipropyläther. Die folgende Tabelle enthält deren Siedepunkt in Graden Celsius, das von Pedersen aus der Gleichung (5) und das nach der Koppschen Regel berechnete Molekularvolumen.

Tabelle XIV.

Untersuchte Substanzen	Siedepunkt in °C	V_s nach L. Meyer	V_s nach Kopp
Diisopropyläther	68,5—69	157,51	150,8
Isopropylpropyläther . . .	76,5—77	163,2	„
Dipropyläther	84,5—86,5	173,08	„

Es zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit des aus der Reibung berechneten Molekularvolumens von der Höhe des Siedepunktes.

[1] Nachdem schon Schumann 1884 auf diese Tatsache aufmerksam gemacht hat, ist es nicht ganz verständlich, wenn 1907 Brillouin a. a. O. Seite 82 schreibt: „Il est très intéressant de constater que le volume moléculaire à l'état de vapeur est sensiblement 0,47 du volume moléculaire liquide de Kopp à la méme température." Vgl. auch Anm. 1 auf S. 35.

Wir legen daher statt der Theorie, die zu Gleichung (5) führt, die neuere Theorie von Reinganum zugrunde, und zwar in der Form, wie sie sich in der letzten Abhandlung von Reinganum über diesen Gegenstand vorfindet[1]. Diese Theorie zerlegt die gegenseitige Wirkung zweier Moleküle in eine Anziehung bei größerem Abstand der Moleküle voneinander (der jedoch immer noch mit den Dimensionen der Moleküle vergleichbar ist) und eine Stoßwirkung bei Annäherung auf einen gewissen Zentralabstand, der als Molekulardurchmesser σ bezeichnet wird. Indem so nicht mehr die ganze Wirkung zweier Moleküle durch eine Stoßkugel ersetzt wird, erhält man den Vorteil, daß der Radius der eigentlichen Stoßkugel unabhängig von der Temperatur wird, was sonst nicht der Fall ist, so daß man unter den neuen Voraussetzungen die molekularen Querschnitte verschiedener Substanzen untereinander wie auch mit den nach Kopp berechneten Molekularvolumina vergleichen kann. Die dazu in Betracht kommenden Formeln sind folgende (s. Reinganum a. a. O. Gleich. 1—4).

$$\eta = 0{,}3227\, \varrho\, \bar{c}\, L; \tag{6}$$

$$12\, x = \frac{\varrho}{\varrho_k}; \tag{7}$$

$$L = \frac{1}{\sqrt{2}\, \pi\, N\, \sigma^2\, e^{\frac{c'}{T}}}; \tag{8}$$

$$x = \frac{N \pi \sigma^3}{6}. \tag{9}$$

Hier bedeutet:

η Koeffizient der inneren Reibung;
ϱ Gasdichte;
N zugehörige Absolutzahl der Moleküle in der Volumeinheit;

[1] M. Reinganum, Molekulare Dimensionen auf Grund der kinetischen Gastheorie. Ann. d. Phys. [4] **28** (1909) S. 142 ff.

x zugehörige Raumerfüllung pro Volumeinheit;
ϱ_k kritische Dichte;
c Wurzel aus dem mittleren Quadrat der Molekulargeschwindigkeit;
L mittlere Weglänge;
σ Molekulardurchmesser;
T absolute Temperatur;
c' *eine Konstante, die mit dem Potential der Anziehungskräfte bei der Berührung der Kugeln in gewisser Weise zusammenhängt* [1].

Der Faktor 12 in (7) drückt die van der Waalsche Hypothese aus, daß die Raumerfüllung beim kritischen Volumen für alle Flüssigkeiten $^1/_{12}$ des ganzen zur Verfügung stehenden Raumes ist. Formt man (7) um, indem man für ϱ die Dichte beim Siedepunkt ϱ_s einsetzt und berücksichtigt man in bekannter Weise, daß die normalen Siedepunkte nahezu „übereinstimmende" Temperaturen sind und daß die Kompressibilität der Flüssigkeiten sehr gering ist, d. h. statt gleicher reduzierter Drucke gleiche Drucke genommen werden dürfen, so sollte ϱ_s für alle Substanzen in gleichem Verhältnis zur kritischen Dichte stehen. Für Benzol[2], das als normaler Körper betrachtet werden kann, ist $\varrho_s : \varrho_k = 2{,}673$: folglich wird x_s, die Raumerfüllung beim normalen Siedepunkt, gleich 0,2229. Da das Gesetz der übereinstimmenden Zustände nicht absolut erfüllt ist, so ist zu erwarten, daß für verschiedene Flüssigkeiten die Raumerfüllung sowohl beim kritischen Punkt wie beim normalen Siedepunkt nicht genau derselbe Bruchteil des zugehörigen Gesamtvolumens ist[3]. Diese Abweichungen kommen jedoch weniger in Betracht bei der Siedetemperatur, bei welcher die Kompressibilität sehr gering ist, so daß die Annahme, daß x_s für alle Körper gleich sei, keinen großen Fehler verursachen kann. Der Fehler ist dann viel geringer, als wenn man dieselbe Annahme für x_k (= Raumerfüllung

[1] M. Reinganum, Ann. d. Phys. **10.** p. 334. 1903.
[2] Die Daten aus W. Nernst, Theoretische Chemie, 5. Aufl., S. 229.
[3] H. Sirk, Zur Berechnung der molekularen Dimensionen. Ann. d. Phys. **25** (1908) S. 894.

beim kritischen Punkt) macht, was bei H. Sirk a. a. O. implicite der Fall ist.

Berücksichtigt man nun, daß

$$N_s \cdot m = \varrho_s$$

und setzt man

$$\frac{M}{\varrho_s} = V_s,$$

wo V_s das Koppsche Molekularvolumen bedeutet, dann kann man unter Hinzunahme der aus der Gasdruckformel folgenden Beziehung

$$\overline{c} = 15\,800\,\frac{\sqrt{T}}{\sqrt{M}}\,\frac{cm}{sec}$$

aus den Gleichungen (6)—(9) für V_s den Ausdruck ableiten

$$V_s = K \cdot \frac{(MT)^{\frac{3}{4}}}{\eta^{\frac{3}{2}}\, e^{\frac{3c'}{2T}}} \tag{10}$$

Von Gleichung (5) unterscheidet sich (10) durch den Faktor $e^{\frac{3c'}{2T}}$ im Nenner. Man sollte also in Tabelle XIV konstante V_s erhalten, wenn man die Werte der dritten Spalte mit $e^{-\frac{3c'}{2T}}$ multipliziert. Nun sind zwar die c' für die betreffenden Substanzen von Pedersen nicht bestimmt worden; aus Tabelle XI ergibt sich aber, das c' für die von uns untersuchten Körper nahezu die Hälfte der kritischen Temperatur und damit nach der Guldbergschen Regel $^3/_4$mal der Siedetemperatur in absolutem Maße ist. T ist bei den Versuchen von Pedersen 373. Also sind in erster Annäherung die Werte aus (XIV) mit $e^{-\frac{9\,T_s}{8\,\cdot\,373}}$ zu multiplizieren. Auf diese Weise erhält man für V_s 56,67, 56,81 und 58,74, also Zahlen, die bis auf 5 % und damit innerhalb der Gültigkeitsgrenzen der Koppschen Regel konstant sind, während die Zahlen der Tabelle um 10 %, also viel zu sehr ansteigen. Etwas größere c' als nach der gemachten Schätzung würden Kon-

stanz innerhalb 1 % ergeben. Nimmt man nun das Mittel der drei erhaltenen Werte, nämlich 57,24, so muß man, um zu dem Zahlenwert $V_s = 150.8$ zu kommen, den die Koppsche Regel fordert, den empirischen Proportionalitätsfaktor der Gleichung zu

$$K = \frac{0{,}447 \cdot 150{,}8 \cdot 10^{-7}}{57{,}24} = 1{,}178 \cdot 10^{-7}$$

annehmen.

Da sich somit zeigt, daß die Gleichung (10) gegenüber der früheren, in der das Exponentialglied fehlt, eine wesentlich bessere Konstanz des Molekularvolumens isomerer Körper ergibt, wandte ich dieselbe Betrachtung auf mein eigenes Material an, wobei ich den Vorteil hatte, experimentell bestimmte c' verwenden zu können. Ich erhalte aus denselben die Gleichung

$$(11) \qquad V_s = 1{,}16 \cdot 10^{-7} [MT]^{\frac{3}{4}} \cdot \left(\frac{1}{\eta \cdot e^{\frac{c}{T}}} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Die folgende Tabelle enthält die mit Formel (11) berechneten Molekularvolumina.

Tabelle XV.

Material	T_k	M	V_s (beob.)	V_s (Kopp)	V_s (Reibung)	$\frac{c'}{T_k}$
Isopentan . .	460	72,1	118,4	121	116,4	0,499
Äthyläther . .	466	74,08	106,6	107	(100,3)	0,386
Aceton	508	58	77,2	78,2	82,4	0,495
Methylalkohol .	513	32,03	42,4	40,8	(36,1)	0,68
Äthylalkohol .	516	46,05	62,3	62,8	65,8	0,407
Methylacetat .	513	74,05	83,8	86	86,9	0,515
Äthylacetat . .	523	88,05	108	108	107,8	0,497
Chloroform . .	533	119,4	84,5	84,9	81,7	0,325
Benzol	561,5	78,05	96,1	99	101,4	0,464

Die in Klammern angegebenen Werte wurden mit $c' = 0{,}5\, T_k$ berechnet. Die gute Übereinstimmung zeigt, daß

auf Grund der Sutherland und Reinganumschen Vorstellungen — zunächst mit Hilfe der Reinganumschen Gleichung — unabhängig von zufällig gewählten Temperaturen die Molekularvolumien über ein großes Gebiet von Flüssigkeiten richtig berechnet werden können. Somit ist dieses Problem in befriedigender Weise gelöst.

Aber auch dann, wenn man schwerer koerzible Dämpfe und Gase, wie Chloroform, Kohlensäure, Methan, Sauerstoff, Stickstoff und Argon hinzuzieht, gibt die Gleichung (11) immer hinreichend konstante Werte für V_s. Diese Gleichung ist nämlich nur unwesentlich verschieden von der Gleichung (5) bei Reinganum (Molekulare Dimensionen auf Grund der kinetischen Gastheorie S. 144,) indem dort lediglich ein aus kritischem Druck und Temperatur berechnetes kritisches Volumen an Stelle des bei mir benützten Koppschen Molekularvolumens verwendet wird. Hier zeigt sich durch die Einführung des Temperatureinflusses $e^{c'/T}$ die Loschmidtsche Zahl für ein weites Gebiet von Gasen sehr verschiedener Kondensierbarkeit konstant, während die alte Theorie, die einen solchen Einfluß wegläßt, nach der Zusammenstellung von H. Sirk „Loschmidtsche Zahlen“ liefert, die von Wasserstoff bis zu den Dämpfen um etwa das vierzehnfache ansteigen.

Macht man eine Anwendung der Formel (11) für Gase, so wird es gut sein, um einen möglichst exakten Vergleich durchführen zu können, c' aus einem Temperaturintervall zu berechnen, das nicht zu fern vom normalen Siedepunkt des betreffenden Gases liegt und etwa zwischen die kritische Temperatur und den normalen Siedepunkt fällt. Denn auch bei Dämpfen wurden die c' aus diesem Temperaturintervall gewonnen. Nur wenn die Form $e^{c'/T}$ absolut richtig wäre, also die Reibung durch diese Form für das ganze Temperaturgebiet dargestellt würde, könnte man auch unbedenklich für schwerer koerzible Gase aus Zimmertemperatur und höherer Temperatur c' berechnen. Diese letztere Berechnungsart gibt schon recht konstante Werte für die Loschmidtsche Zahl. Ich will mich aber in vorliegender Arbeit auf eine

Prüfung an einem solchen Gase beschränken, für das wirklich bei tiefer Temperatur die Temperaturabhängigkeit der Reibung gemessen wurde, nämlich für Stickstoff. Im achten Kapitel soll dann die Frage behandelt werden, wie weit die Form $e^{c'/T}$ für das ganze Gebiet bei Stickstoff verwendbar ist.

Bestelmeyer findet für Stickstoff

$$\frac{\eta_{194,38}}{\eta_{82,86}} = \frac{0{,}7207}{0{,}3207} = 2{,}247,$$

wobei die Indices der η die zugehörigen absoluten Temperaturen bedeuten. Daraus berechnet sich $c' = 55{,}33$ (und $\frac{c'}{T_k} = 0{,}435$). Nimmt man den Wert für η bei 17° C zu $1735 \cdot 10^{-7}$ (nach v. Obermayer) an, so erhält man $\eta_{82,86} = 556{,}4 \cdot 10^{-7}$. Mithin ergibt Formel (11) $V_s = 34{,}38$. Nach den Messungen von Baly und Donnan ist die Dichte des Stickstoffes beim Siedepunkt 0,806; daraus folgt für das direkt gemessene Molekularvolumen $V_s = \frac{28{,}02}{0{,}806} = 34{,}76$, in sehr guter Übereinstimmung mit dem aus der Reibung berechneten Werte. Es ergibt sich also für Gase und Dämpfe von Stickstoff bis Benzol das Molekularvolumen und, wie wir später zeigen werden, auch die Loschmidtsche Zahl nach der neueren Theorie in vollständiger Konstanz.

VII. Absolute molekulare Dimensionen.

Führt man in Gleichung (10) statt des empirischen Zahlenfaktors K die sich aus den vorhergehenden Gleichungen (6) (9) ergebenden theoretischen Zahlenwerte ein, so erhält man

$$(12) \qquad V_s = \frac{M^{\frac{1}{4}} \cdot 15800^{\frac{3}{2}} \cdot T^{\frac{3}{4}} m^{\frac{1}{2}} \cdot}{3{,}098^{\frac{3}{2}} \cdot 2^{\frac{3}{4}} \cdot 6 \cdot \pi^{\frac{1}{2}} \cdot 0{,}2229\, \eta^{\frac{3}{2}}\, e^{\frac{3c'}{2T}}}$$

Man kann nun diese Gleichung mit der den empirischen Zahlenfaktor $k = 1{,}16 \cdot 10^{-7}$ enthaltenden Formel (11) vergleichen und hierdurch die Masse m in absolutem Maße berechnen. Ersetzt man in (12) m durch den Ausdruck M/A, wo A die Absolutzahl der Moleküle ist, die in einem Grammmoleküle enthalten sind, dann ergibt sich

$$\frac{15800^{\frac{3}{2}}}{A^{\frac{1}{2}} \cdot 3{,}098^{\frac{3}{2}} \cdot 2^{4} \cdot 6\,\pi^{\frac{1}{2}} \cdot 0{,}2229} = 1{,}16 \cdot 10^{-7}$$

oder

$$A = \mathbf{6{,}20 \cdot 10^{23}} \tag{13}$$

Die Zahl A ergibt sich also jetzt in ebenso weitgehendem Maße unabhängig von der Substanz, als sich aus (11) das Quadrat von V_S richtig berechnet. Dies ist aber, wie aus dem letzten Kapitel hervorgeht, durchaus der Fall.

Vergleichen wir ferner den Zahlenwert A mit den zuverlässigsten Bestimmungen der Zahl der Moleküle im g-Molekül aus andern Daten. Es kommen dabei hauptsächlich die auf Grund der Rayleigh-Planckschen Theorie der Strahlung ausgeführten Berechnungen und die Rutherford-Geigersche Zählung der α-Partikeln mit Bestimmung ihrer Ladung in Betracht.

Man erhält so nach

Planck $A = 6{,}16 \cdot 10^{23}$,
Rutherford $A = 6{,}2 \cdot 10^{23}$,
Reinganum-Rappenecker $A = 6{,}20 \cdot 10^{23}$.

Auf diese wiederum hervorragende Übereinstimmung der Zahlengrößen ist aber bedeutend weniger Wert zu legen als auf die Tatsache, daß sich jetzt für alle Gase gleiche Werte für A ergeben. Die kinetische Theorie war zwar die erste, aus der überhaupt Absolutzahlen der Moleküle gewonnen werden konnten; exakte Zahlenwerte aber lassen sich auch

in der hier zugrundgelegten verbesserten Form der Theorie aus folgendem Grunde noch nicht gewinnen.

Der Zahlenfaktor in (6) ist nämlich noch sehr unsicher. Um dies einzusehen, braucht man nur die drei äußerst mühevollen Abhandlungen L. Boltzmanns 1880—1881 zur Theorie der Gasreibung zu lesen[1], in denen er — ohne abschließendes Resultat — versucht hat, die Berechnung des Zahlenfaktors der Reibung auf eine sichere Basis zu stellen. Ferner ist in (7) der Zahlenwert der Raumerfüllung noch unsicher. Also entweder sind jene in der Berechnung von A in der dritten und zweiten Potenz enthaltenen Zahlenwerte nur zufällig richtig oder ihre Fehler haben sich für die Berechnung von A herausgehoben. Keinesfalls darf man, wie es in der Literatur häufig geschieht, nach dem bisherigen Stand der Theorie den beiden genannten Zahlenfaktoren ohne weiteres vertrauen.

VIII. Vergleich der Sutherlandschen und Reinganumschen Formeln bei tiefen Temperaturen.

Wollen wir aus den Formeln von Sutherland und Reinganum auf die Reibung bei sehr tiefen Temperaturen schließen, so ist bei beiden zu berücksichtigen, daß sie für den absoluten Nullpunkt für die mittlere Weglänge zu dem Werte Null führen und daher kaum soweit extrapoliert werden dürfen[2].

Ein gewisser Vorzug der Sutherlandschen Darstellung liegt jedoch darin, daß der Ausdruck $1+\frac{C}{T}$ bei sehr tiefen Temperaturen weniger rasch unendlich wird als der entsprechende Ausdruck der Reinganumschen Gleichung $e^{c/T}$. Es ist also zu erwarten, daß bei tiefen Temperaturen die

[1] L. Boltzmann, Wiss. Abh. Bd. II (1909), S. 388—556.

[2] Auch H. Happel hat kürzlich darauf aufmerksam gemacht. Phys. Zeitsch. **10** (1909), S. 484.

Sutherlandsche Darstellung trotz ihrer unvollkommeneren Herleitung bessere Resultate gibt als die Reinganumsche.

Das ist in der Tat der Fall, wie sich aus den Versuchen von A. Bestelmeyer[1] über die innere Reibung des Stickstoffes ergibt. Bestelmeyer hat die Reibung des Stickstoffes in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur in einem Intervalle von $-192°$ C bis $+300°$ C untersucht und die Beobachtungen mit den nach der Sutherlandschen Theorie sich ergebenden Zahlen verglichen. Wie sich aus Tabelle XVI, Spalte 2 und 3 ergibt, ist die Übereinstimmung eine recht gute: doch zeigt sich bei der tiefsten Temperatur schon eine deutliche Abweichung von etwa 2% in dem zu erwartenden Sinne. Berechnet man sich nun aus den Temperaturen $-78°$ C bis $-79°$ C die Konstante c' und versucht mit diesem c' die Beobachtungen bei $-190°$ C wiederzugeben, so erhält man dagegen Abweichungen bis zu 12%. Während nämlich die Beobachtung für das Verhältnis der Reibungskoeffizienten bei $-190°$ C und $17°$ C den Wert 0,3258 liefert, berechnet sich dieses Verhältnis aus der Reinganumschen Gleichung zu 0,2868. Es bestätigt sich also die oben ausgesprochene Vermutung, daß die Exponentialform bei sehr tiefen Temperaturen noch mehr als die Sutherlandsche zu kleine Werte gibt. Der tiefere Grund für dieses Verhalten liegt darin, daß bei der Berechnung der Verdichtung um ein Molekül eine Korrektion auf Raumerfüllung nicht angebracht ist.

Bezeichnet σ den Durchmesser eines Moleküls und ε eine sehr kleine Größe, so wollen wir unter v_σ das Volumen einer Kugelschale um den Mittelpunkt eines Moleküls mit den Radien σ und $\sigma + \varepsilon$ verstehen. V_σ sei das Gesamtvolumen aller dieser Kugelschalen und N_σ die Anzahl der in V_σ liegenden Molekülzentren, während V_g der übrige Raum des Gases mit den darin befindlichen Molekülen N_g sei. Reinganum hat nun gezeigt, daß bei Annahme von Anziehungskräften sich die Molekühlzahlen N_σ / N_g verhalten wie die mit einem Faktor

[1] Ann. d. Phys. [4], **13** (1904), S. 944.

multiplizierten Volumina $V_\sigma . V_g$. Die mathematische Ableitung ergibt diesen Faktor zu $e^{c/T}$. Die Gleichung

$$\frac{N_\sigma}{N_g} = \frac{V_\sigma}{V_g} e^{\frac{c}{T}}$$

ist für den eigentlichen Gaszustand als richtig anzusehen. Die Größen N_σ/V_σ und N_g/V_g sind den entsprechenden Dichten ϱ_σ und ϱ_g proportional. Die Dichte ϱ_g kann, da N_σ gegen N und V_σ gegen V eine kleine Größe ist, gleich der beobachteten Dichte ϱ des Gases gesetzt werden. Dies läßt sich in der Form schreiben

$$\varrho_\sigma = \varrho e^{\frac{c'}{T}}.$$

Gehen wir jetzt zu sehr tiefen Temperaturen herab, so wird nach der Theorie im Einklang mit der Erfahrung die Dichte in unmittelbarer Umgebung eines Moleküles immer größer. Während aber die Theorie für $T = O$ die Verdichtung um jedes Molekül unendlich werden läßt, findet in Wirklichkeit die Vergrößerung der Dichte nur bis zu einem Grenzwerte statt, der durch das Eigenvolumen der Moleküle bestimmt ist. Soll der wirkliche Vorgang richtig beschrieben werden, so dürfen bei tiefen Temperaturen die Eigenvolumina der Moleküle nicht mehr vernachlässigt werden; es ist vielmehr dieses Eigenvolumen in der Weise in der obigen Gleichung zur Geltung zu bringen, daß bei $T = O$ die Verdichtung endlich bleibt und bei höheren Temperaturen der Einfluß der anzubringenden Korrektion immer mehr verschwindet. Durch eine Gleichung von der Form

$$\varrho_\sigma = \varrho e^{\frac{c''}{T+a}},$$

wo a eine „Volumkorrektion“ bedeutet, wird den ausgesprochenen Bedingungen genügt werden können. Der

Tabelle XVI. **Innere Reibung des Stickstoffes.**

1	2	3	4	5	6	7	8
Nr.	Temp. T_k des Bades	$\frac{\eta_k}{\eta_{17}}$	$\frac{\eta_k}{\eta_{17}}$ nach Sutherland ($C = 110{,}6$)	Differenz in Prozent	$\frac{\eta_k}{\eta_{17}}$ nach Formel (14) $a = 49{,}75$ $c'' = 110{,}95$	Differenz in Prozent	$\frac{\eta_k}{\eta_{17}}$ nach Langevin $a = 25{,}64$ $b = 0{,}1018$	Differenz in Prozent
1	573,44	1,6288	1,6282	+ 0,09	1,6312	— 0,22	—	—
2	371,45	1,2056	1,2045	+ 0,04	1,2054	+ 0,02	1,1587	+ 3
3	194,47	0,7206	0,7210	— 0,06	0,7206	± 0,0	—	—
4	194,39	0,7201	0,7207	— 0,08	0,7205	— 0,06	—	—
5	194,36	0,7210	0,7206	+ 0,06	0,7204	+ 0,08	0,7173	+ 0,5
6	194,35	0,7209	0,7206	+ 0,04	0,7204	+ 0,07	—	—
7	194,34	0,7208	0,7206	+ 0,03	0,7202	+ 0,08	—	—
8	84,37	0,3258	0,3224	+ 1,1	0,3269	— 0,33	—	—
9	84,32	0,3263	0,3222	+ 1,3	0,3267	— 0,12	—	—
10	83,89	0,3245	0,3204	+ 1,3	0,3250	— 0,16	—	—
11	83,88	0,3242	0,3204	+ 1,2	0,3249	— 0,22	—	—
12	83,11	0,3215	0,3172	+ 1,4	0,3219	— 0,12	—	—
13	83,08	0,3215	0,3171	+ 1,4	0,3218	— 0,09	—	—
14	82,78	0,3198*	0,3159	+ 1,3	0,3206	+ 0,25	—	—
15	82,70	0,3203*	0,3156	+ 1,5	0,3203	± 0,0	—	—
16	82,34	0,3185*	0,3141	+ 1,4	0,3188	— 0,10	—	—
17	82,28	0,3180*	0,3138	+ 1,3	0,3186	— 0,19	—	—
18	82,11	0,3188	0,3132	+ 1,8	0,3179	+ 0,28	—	—
19	82,05	0,3190	0,3129	+ 2,0	0,3177	+ 0,41	—	—
20	81,81	0,3161	0,3119	+ 1,3	0,3167	— 0,20	—	—
21	81,52	0,3155	0,3107	+ 1,5	0,3156	— 0,04	—	—
22	81,50	0,3155	0,3106	+ 1,6	0,3155	± 0,0	—	—
23	81,08	0,3140	0,3089	+ 1,6	0,3138	+ 0,06	—	—
24	81,07	0,3139	0,3089	+ 1,6	0,3138	+ 0,04	0,3130	+ 0,3

Faktor $e^{\frac{c''}{T+a}}$ wäre nun überall an Stelle von $e^{c/T}$ zu setzen. Es lautet daher die korrigierte Formel für die innere Reibung

$$\eta = \frac{\varrho \bar{c}}{3 \cdot \sqrt{2} N \pi \sigma^2 e^{\frac{c''}{T+a}}}. \tag{14}$$

Für Stickstoff ergibt sich aus den Versuchen Bestelmeyers für $c'' = 110{,}95$ und für $a = 49{,}75$. Die neue Formel zeigt, wie Tabelle XVI (S. 45) lehrt, sehr gute Übereinstimmung mit der Erfahrung zwischen 81° und 573° absolut. Daß aber die einfache Formel auch bei sehr tiefen Temperaturen für verhältnismäßig kleinere Temperaturintervalle gültig ist, zeigt die Übereinstimmung in Abschnitt VII. Die Bestelmeyerschen Beobachtungen lassen sich auch zur Prüfung der Langevinschen Formel (vgl. S. 32) verwenden. Für die Konstanten der Formel ergeben sich aus den Bestimmungen bei den absoluten Temperaturen 84, 290 und 573 die Werte $a = 25{,}64$ und $b = 0{,}1018$. Wie die Tabelle XVI in Spalte 7 und 8 zeigt, gibt die Formel die Beobachtungen in dem untersuchten Temperaturintervalle gut wieder. Aber auch bei der Langevinschen Theorie ist zu bedenken, daß dieselbe namentlich in ihrer Anwendung auf die Reibung nur als eine Annäherungstheorie betrachtet werden kann.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Professor Dr. M. Reinganum, ausgeführt. Für die Bereitwilligkeit, mit der er jederzeit mir zur Seite stand und für das große Interesse, das er am Fortschritte der Untersuchung nahm, sei es mir gestattet, ihm an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Gleichzeitig erlaube ich mir auch, Herrn Geheimrat Professor Dr. F. Himstedt aufs wärmste zu danken, daß er mir bereitwilligst die vorhandenen Hilfsmittel des physikalischen Institutes zur Verfügung stellte.

Ebenso herzlich danke ich auch Herrn Privatdozenten Dr. M. Trautz, der mir manchen wertvollen praktischen Rat erteilte.